

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-265225

(43)Date of publication of application : 06.10.1998

(51)Int.Cl. C01G 53/04  
 B01D 9/02  
 B01D 9/02  
 B01D 9/02  
 C01G 51/00  
 C01G 51/04  
 C01G 53/00  
 // H01M 4/32  
 H01M 4/58

(21)Application number : 09-090335

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.1997

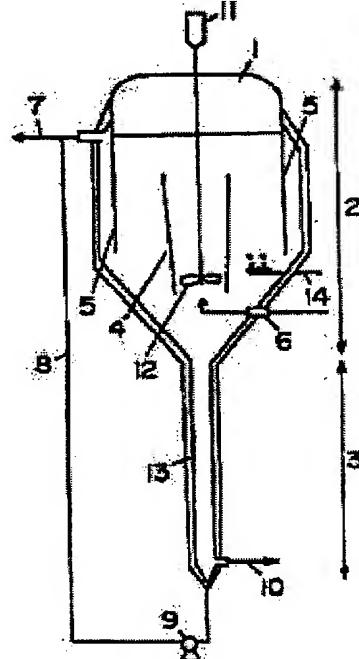
(72)Inventor : SAKAMOTO HIROYUKI  
 IZUMI YOICHI  
 KIMIYA HIROKAZU  
 IZUMI HIDEKATSU  
 MATSUMOTO ISAO

## (54) MANUFACTURING DEVICE OF METALLIC HYDROXIDE FOR BATTERY COMPONENT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a particle having high density and uniform particle diameter with a high yield by providing a clarifying zone in a crystal growing part and a circulation line for supplying a clarified liquid to classifying zone to prevent unformed particles from mixing, in a device for allowing a metallic salt aq. solution consisting essentially of Ni or Co to react with an alkali aq. solution to continuously grow metallic hydroxide particles in a solvent, classifying and taking out them.

**SOLUTION:** The device 1 is constituted of a main body part 2 for mainly accelerating the growth of the metallic hydroxide crystal and a classifying device part 3, the main body part 2 is provided with a draft tube 4 and a removing part of microcrystal 5, which is the clarifying zone, and an overflow line 7 is provided on the upper part of the microcrystal removing part 5. The each aq. solution of raw materials is supplied from a feed line 6, an ascending flow is made in the draft tube 4 and a descending flow in the outside thereof, a part of the clarified liquid flowing-out to the overflow line 7 is introduced into the classifying device part 3 through the circulation line 8 to make the ascending flow in the part 3 and only the classified particle is continuously taken out from a line 10 at the bottom of the classifying device part 3.



Partial translation of JP A Hei 10-265225 entitled "Apparatus for producing metal hydroxide for battery"

[0029]

(Example 1)

First, the present invention is specifically described, taking the production of a nickel hydroxide as an example. The structure of a production apparatus used was the same as that of the reaction vessel 1 equipped with a classifier illustrated in FIG. 1. The production apparatus had a total volume of 3 l. The largest horizontal sectional area S2 of the microcrystal removing portion 5, which is a clarification zone, was 65 cm<sup>2</sup>, the largest horizontal sectional area S1 of the classifying portion 3 was 3 cm<sup>2</sup>, the distance l between the stirring blades 12 and the classifying portion 3 was 10 cm, and the height h of the classifying portion was 50 cm. First, as raw materials, a 2 mol/l nickel sulfate aqueous solution, a 4 mol/l ammonia water, and a 4 mol/l sodium hydroxide aqueous solution were prepared. Ar gas was injected from the gas bubbling line 14 to continuously remove dissolved oxygen, and the temperature inside the vessel was held constant at 50°C. In this state, these solutions were independently and simultaneously supplied to the reaction vessel body 2 at an average speed of 0.5 ml/min with stirring such that they quickly became homogeneous. At this time, with the stirring speed set to 1000 rpm, it was circulated so as to cause an

upward flow inside the draft tube 4 and a downward flow outside it. Also, the flow rate in the supply line for circulating liquid in the classifier was adjusted so that the speed of the upward flow inside the classifier was approximately 10 cm/min. After 100 hours from the start of synthesis, an evaluation sample was collected from the slurry outlet line 10 at a lower part of the classifier 3.

[0045]

(Example 3)

The following describes specific examples of producing various metal hydroxides, using the production apparatus of the present invention.

[0046]

A nickel hydroxide solid solution with manganese dissolved therein was produced in the same manner as in Example 1, except for the use of a 1.8 mol/l nickel sulfate aqueous solution, a 0.2 mol/l manganese sulfate aqueous solution, a 4 mol/l ammonia water, and a 4 mol/l sodium hydroxide aqueous solution as raw materials. A powder X ray diffraction pattern of the obtained nickel oxide solid solution with manganese dissolved therein showed no peaks attributable to impurities, which suggested that it was a crystal with an even composition. Also, with respect to tap density, the product synthesized with the apparatus of the present invention exhibited a high value of 2.1 g/cc, as

compared to 1.8 g/cc of a product synthesized with a conventional apparatus. Also, besides Mn, essentially the same results were obtained from nickel hydroxide solid solutions with Al, Co, Cr, Fe, V, Zr, Mo, Bi, Ca, Mg, Y, V, Cu, Ge, Nb, Mo, Ag, Zn, Cd, Sn, Sb, W, or a La group metal dissolved therein. Also, there were large differences in tap density between nickel hydroxide solid solutions with these metals dissolved therein and pure nickel hydroxide due to the difference in the production apparatus. This confirmed that the present invention is particularly effective in the production of nickel hydroxide solid solutions with these metals dissolved therein.

[0047]

Also, a cobalt oxide was produced in the same manner as in Example 1, except for the use of a 2 mol/l cobalt sulfate aqueous solution, a 4 mol/l ammonia water, and a 4 mol/l sodium hydroxide aqueous solution as raw materials. A powder X ray diffraction pattern of the cobalt oxide showed no peaks attributable to impurities, which suggested that it was a crystal with an even composition. Also, the product synthesized with the apparatus of the present invention was high density particles of relatively spherical shape, whereas a product synthesized with a conventional apparatus did not have a spherical shape but had a shape close to a hexagonal flat plate. Also, essentially the same results were obtained from cobalt oxide solid solutions with Ca, Ti, Y, Al, Cr, Fe,

etc. dissolved therein.

[0048]

Also, a metal hydroxide composed mainly of nickel produced in the same manner as in Example 1 and lithium carbonate were mixed in a molar ratio of 1:1. The mixture was baked at 700°C in oxygen atmosphere for 12 hours and mechanically pulverized to produce an oxide composed mainly of nickel and lithium (lithium nickelate). A powder X ray diffraction pattern of the lithium nickelate showed no peaks attributable to impurities, which suggested that it was a crystal with an even composition. Also, the lithium nickelate produced from a product synthesized with the apparatus of the present invention was high density particles of uniform particle size, whereas lithium nickelate produced in the same manner from a product synthesized with a conventional apparatus included bulky microparticles. Additionally, a metal hydroxide composed mainly of cobalt synthesized with the apparatus of the present invention was also mixed with lithium carbonate in a molar ratio of 1:1. The mixture was baked at 900°C in air atmosphere for 12 hours and mechanically pulverized to produce an oxide composed mainly of cobalt and lithium (lithium cobaltate). A powder X ray diffraction pattern of the lithium cobaltate showed no peaks attributable to impurities, which suggested that it was a crystal with an even composition. Also, the lithium cobaltate produced from a product synthesized with the apparatus of the present

invention was high density particles of relatively uniform particle size, whereas the lithium cobaltate produced in the same manner from a conventionally synthesized product was highly bulky particles. These materials are employed as positive electrode active materials of lithium ion secondary batteries, and the effects of the present invention can also be anticipated in this field.

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-265225

(43)公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
 C 01 G 53/04  
 B 01 D 9/02  
 C 01 G 51/00

識別記号  
 6 0 1  
 6 0 2  
 6 0 3

F I  
 C 01 G 53/04  
 B 01 D 9/02  
 C 01 G 51/00

6 0 1 B  
 6 0 2 E  
 6 0 3 F

審査請求 未請求 請求項の数 8 FD (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-90335

(22)出願日 平成9年(1997)3月24日

(71)出願人 000005821  
 松下電器産業株式会社  
 大阪府門真市大字門真1006番地  
 (72)発明者 坂本 弘之  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内  
 (72)発明者 和泉 陽一  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内  
 (72)発明者 木宮 宏和  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内  
 (74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

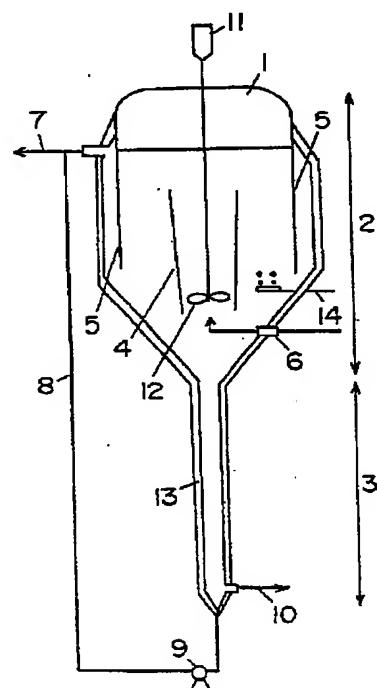
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 電池構成用金属水酸化物製造装置

## (57)【要約】

【課題】 簡単な構成で未成長粒子を除去し、コスト削減、収率の向上及び材料の改質を防止できる電池構成用金属水酸化物の製造装置を提供する。

【解決手段】 反応晶析装置において、主に金属酸化物の結晶成長を促進する部分と分級機能を有する部分から構成され、金属酸化物の結晶成長を促進する部分の一部には清澄域が設けられ、清澄域から分級機能を有する部分へ清澄液を供給するための循環路が設けられたものである。これにより未成長粒子の混在を防くことができ十分に成長した粒子のみを得ることができ、高密度充填が可能となると共に収率の向上を図れ、また分級の工程を必要としないため、製造工程の簡易化によるコスト削減と共に、粒子表面の酸化、溶解などの改質を防止できる製造装置を提供できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ニッケルまたはコバルトを主とする金属塩水溶液とアルカリ水溶液を反応させてニッケルまたはコバルトを主とする金属水酸化物粒子を溶媒中において連続的に成長させ、かつ、分級された粒子を連続的に取り出す反応槽装置であって、主に該金属水酸化物の結晶成長を促進する部分と分級機能を有す部分から構成されており、該金属水酸化物の結晶成長を促進する部分には清澄域が設けられており、該清澄域から分級機能を有す部分へ清澄液を供給するための循環路が設けられていることを特徴とする電池構成用金属水酸化物の構造装置。

【請求項2】金属水酸化物の結晶成長を促進する部分には攪拌翼と原料の供給ラインが設置されており、該原料の供給ラインの出口は該攪拌翼下端より下部に設置されていることを特徴とする請求項1記載の電池構成用金属水酸化物製造装置。

【請求項3】分級機能を有す部分の清澄域循環速度は下方から上方へ垂直方向に  $1 \text{ cm/m in}$  以上であることを特徴とする請求項1記載の電池構成用金属水酸化物の製造装置。

【請求項4】分級機能を有す部分の最大水平断面積  $S_1$  と金属水酸化物の結晶成長を促進する部分の清澄域の最大水平断面積  $S_2$  の比は

$$S_2 / S_1 \geq 10$$

で表されることを特徴とする請求項1記載の電池構成用金属水酸化物の製造装置。

【請求項5】分級機能を有す部分の高さ  $h$  と結晶成長を促進する部分の攪拌翼下端と分級機能を有す部分の上端との距離  $l$  の比は

$$l / h \leq 10$$

で表されることを特徴とする請求項1記載の電池構成用金属水酸化物の製造装置。

【請求項6】ニッケルを主とする金属水酸化物はニッケルのほかに、Mn, Al, Co, Cr, Fe, V, Zr, Mo, Bi, Ca, Mg, Y, V, Cu, Ge, Nb, Mo, Ag, Zn, Cd, Sn, Sb, W, La族金属から選ばれた一種以上の元素が存在していることを特徴とする請求項1記載の電池構成用金属水酸化物の製造装置。

【請求項7】金属水酸化物の結晶成長を促進する部分は、少なくとも溶存ガス制御装置と恒温装置とドラフトチューブを装備することを特徴とする請求項1記載の電池構成用金属水酸化物の製造装置。

【請求項8】溶存ガス制御装置はガスバーピングによることを特徴とする請求項8記載の電池構成用金属水酸化物の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池構成用金属水酸化物の製造装置、特にマグマ循環型に関するものであ

る。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ポータブル機器は小型化傾向を強めており、必然的にその電源である小型二次電池の高エネルギー密度化が望まれている。

【0003】従来より、アルカリ蓄電池用正極の主活物質はニッケルを主とする水酸化物が用いられている。該水酸化物粉末の製造方法としては、ニッケル塩水溶液に水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液を作用させて沈澱させ、次いで熟成して結晶成長させたのち機械的な方法で粉碎する方法が採用されていたが、製法が煩雑であるとともに粉末形状が不定形であることから高い充填密度が得られにくい問題があった。

【0004】しかし、特公平4-80513号公報にはニッケル塩水溶液にアンモニアを作用させてニッケルのアンモニウム錯体を形成させ、アルカリ水溶液中で水酸化ニッケルを成長させる方法が提案されている。この方法によれば連続製法が可能となり低廉化が図れるとともに、粒子形状が球状に近いことにより高密度充填が可能となつた。

【0005】また、前記アルカリ蓄電池用正極には充電効率を向上させるために導電剤としてコバルト水酸化物を採用している。これもまた高密度充填のために球状に近い粒子が望ましい。

【0006】また、リチウムイオン二次電池用正極の主活物質はコバルト酸リチウムが採用されており、最近ではニッケル酸リチウムを用いる提案がなされている。これらの製造方法としては、コバルトまたはニッケルを主とする水酸化物とリチウム酸化物を熱処理によって反応させる方法が採用されている。また、これらの粒子も高密度充填のために球状に近い形状が望ましく、出発材料であるコバルトまたはニッケルを主とする水酸化物には前記球状金属水酸化物粉末が適している。

【0007】前記球状のニッケルまたはコバルトを主とする水酸化物粒子を成長させる反応槽は、特公昭63-16555、特公昭63-16556などに記載の攪拌槽型が知られている。図2に前記攪拌槽型の反応槽の構造を示しており、反応槽本体15、攪拌装置16、攪拌翼17、試薬供給ライン18、オーバーフローライン19から構成されている。この反応槽の特徴は構造が比較的簡易であること、また、オーバーフロータイプであるため連続性に優れていることなどが挙げられる。

【0008】この攪拌槽型の反応槽を用いて該水酸化物を成長させる製造法においては、オーバーフローによって得られたスラリー中に、十分に成長した粒子以外にも未成長な嵩高い粒子や微粒子を同時に含むことでタップ密度が低くなり充填性が低下することが課題として挙げられていた。これに対しては、得られたスラリーを洗浄・乾燥させた後に、機械的にふるい分けする、あるいは、流体分級を施すなどによって未成長粒子を除去する

方法が提案されていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】前記未成長粒子を除去する方法においては、分級の工程が別に必要であるため製造工程が複雑になることでコストの高騰が課題として挙げられる。また、未成長な粒子を除去することから原料に対する収率が著しく低下することも課題として挙げられる。これに対して、未成長な粒子を再利用する工程を新たに設けたとしても工程が複雑になることでコストの高騰が課題として挙げられる。また、分級の工程は、乾式と湿式の2種に分けられるが、乾式においては粒子同士またはふるいとの衝突などによって粒子の粉碎を引き起こし低密度化することが課題として挙げられる。また、大気中に不安定な金属水酸化物を製造する際においては、表面酸化等の改質が進行する。特に、Co, Mnを含む金属水酸化物は、大気中で極めて不安定であり、速やかに酸化反応が進行するため厳密な雰囲気制御が必要となる。また、湿式においては、用いる流体の種類によっては金属水酸化物の酸化あるいは金属イオンの溶出などによる表面改質が引き起こされる。特に、pHが低い水溶液中ではほとんどの金属水酸化物の溶解反応が進行する。前記の粒子表面の酸化、溶解などの改質は、充放電電気量を低下させるばかりでなく電極特性を著しく低下させる要因であり重要課題として挙げられる。

【0010】本発明は、前記工程の複雑化によるコストの高騰、収率の低下および材料の改質を防ぐとともに高密度充填が可能な高密度で粒径の揃った金属水酸化物を得ることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】これらの課題を解決するために本発明は、ニッケルまたはコバルトを主とする金属塩水溶液とアルカリ水溶液を反応させてニッケルまたはコバルトを主とする金属水酸化物粒末を連続的に成長させ、かつ、連続的に分級させた粒子を取り出すことが可能な反応晶析装置であって、主に該金属水酸化物の結晶成長を促進する部分と分級機能を有す部分から構成されており、該金属水酸化物の結晶成長を促進する部分の一部には清澄域が設けられており、該清澄域から分級機能を有す部分へ清澄液を供給するための循環路が設けられていることを特徴とした製造装置を用いることを提案するものである。

【0012】これにより未成長粒子の混在を防ぐことができ十分に成長した粒子のみを得ることができる。このため高密度充填が可能となる。また、分級の工程を必要としないことから製造工程の簡易化を図ることができ、さらに、収率の低下を防ぐことができる。また、分級工程の際の粒子表面の酸化、溶解などの改質を防ぐことができる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、ニッケルまたはコバルトを主とする金属塩水溶液とアルカリ水溶液を反応させてニッケルまたはコバルトを主とする金属水酸化物粒末を連続的に成長させ、かつ、分級された粒子を取り出すことが可能な反応晶析装置であって、主に該金属水酸化物の結晶成長を促進する部分と分級機能を有す部分から構成されており、該金属水酸化物の結晶成長を促進する部分の一部には清澄域が設けられており、該清澄域から分級機能を有す部分へ清澄液を供給するための循環路が設けられていることを特徴としたものであり、該清澄液を循環することで成長した金属水酸化物を連続的に分級することができるため、未成長粒子の混在を防ぐことができ十分に成長した粒子のみを得ることができる。このため、高密度充填が可能となる。また、分級の工程を必要としないことから工程の単純化を図ることができコストの低減が可能となり、さらに、収率の低下を防ぐことができる。また、分級工程の際の粒子表面の酸化、溶解などの改質を防ぐことができるという作用を有する。

【0014】請求項2に記載の発明は、製造装置の基本型式はマグマ循環型装置に属することを特徴としたものであり、流動特性によって分類すると金属水酸化物の結晶成長を促進する部分において結晶は均一混合状態であり、溶液の循環はピストン流であることを特徴としたものであり、微細結晶も含めた粒度分布をもつ粒子が均一に過飽和溶液と接触するため、粒度分布の幅を狭くすることができる。また、この作用によって、比較的小さな粒子においても粒状に成長することができる。また、結晶スラリーを強制的に攪拌することができることから、粒子同士の衝突頻度を高くすることができ理想的な球状に成長させることができるという作用を有する。装置基本型式により分類すると、本発明のマグマ型装置以外に攪拌槽型装置、Krysta1型装置（通常型）、Krysta1型装置（濃度分布のないタイプ）が挙げられ、従来、電池構成用の金属水酸化物は攪拌槽型装置に属するものが採用されていた。この装置は結晶および溶液の状態が完全混合状態であるため、滞留時間（結晶成長時間）が長い大粒子においては本発明のマグマ型と同様に球状に成長させることができるが、粒度分布が広くなることが課題である。また、結晶を強制的に攪拌する作用をもたないことからマグマ型より高密度成長は困難である。また、後者のKrysta1型装置は機械攪拌がないため、結晶は静止しているので球状に成長させることはできない。

【0015】請求項3に記載の発明は、金属水酸化物の結晶成長を促進する部分には攪拌翼と原料供給ラインが設置されており、原料供給ラインの出口は攪拌翼下端より下部に設置されていることを特徴とするものであって、原料が攪拌翼より上部より系内に注がれた場合、反応、核生成、結晶成長の過程を分離することができず、

高密度に結晶が成長しない。

【0016】請求項4に記載の発明は、分級機能を有する部分の清澄液循環速度は垂直（下方から上方）方向に1 cm/min以上であることを特徴としたものであり、1 cm/minより低い流量の場合には分級性能が極めて低くなり、粒子が充分に成長することができず、粒径が小さく非常に嵩高くなる。

【0017】請求項5に記載の発明は、分級機能を有する部分の最大水平断面積S1と金属水酸化物の結晶成長を促進する部分の清澄域の最大水平断面積S2の比は

$$S2/S1 \geq 10$$

で表されることを特徴としたものであり、 $S2/S1 < 10$ の場合には多量の未成長の微粒子が分級機能を有する部分に供給され、分級性能を低下させ、嵩高い微粒子を含む粒度分布の広い結晶が得られる。

【0018】請求項6に記載の発明は、分級機能を有する部分の高さhと結晶成長を促進する部分の攪拌翼下端と分級機能を有する部分の上端との距離lの比は

$$1/h \leq 10$$

で表されることを特徴としたものであり、 $1/h > 10$ の場合には分級機能を有する部分が攪拌による乱流の影響を受けるため、分級性能を低下させ、嵩高い微粒子を含む粒度分布の広い結晶が得られる。

【0019】請求項7に記載の発明は、前記製造装置によって製造するニッケルを主とする金属水酸化物はNiのほかに、Mn, Al, Co, Cr, Fe, V, Zr, Mo, Bi, Ca, Mg, Y, V, Cu, Ge, Nb, Mo, Ag, Zn, Cd, Sn, Sb, W, La族金属から選ばれた一種以上の元素が存在していることを特徴とするものであって、これらの元素は充放電効率を向上させる効果があり、多様な使用条件で高利用率を得るためにこれららの元素を固溶させることが望ましい。また、従来型の製造装置を用いた場合、該異種金属を固溶したニッケル水酸化物は純粋なニッケル水酸化物と比較して高密度合成が極めて困難であることから、高密度な粒子を得るために請求項1記載の反応装置を用いることが効果的である。

【0020】請求項8に記載の発明は、金属水酸化物の結晶成長を促進する部分は、少なくとも溶存ガス制御装置と恒温装置とドラフトチューブを装備することを特徴としており、溶存ガス制御装置により金属水酸化物の酸化状態の制御が可能となり、高密度成長を促すことができる。また、恒温装置を設けることによって合成温度を制御することができ、高密度成長のための最適温度で一定に保つことができる。また、ドラフトチューブを本体内部に設置することで、核生成と結晶成長の過程を分離することができ、より高密度に金属水酸化物を成長させることができる。

【0021】請求項9に記載の発明は、前記溶存ガス制御装置はガスバーリングによることを特徴としており、

これにより不活性ガスや酸素ガスを槽内に注入し雰囲気を制御することができる。また、この方法によれば比較的簡単に金属酸化物の酸化状態の制御が可能となる。

【0022】以下、本発明の実施の形態について、図1を用いて説明する。図1は本発明を実施する分級装置を装備した反応槽の一例を示しており、反応槽1は、本体部2と分級装置部3からなり、本体部2はドラフトチューブ4、清澄域である微小結晶除去部5を設けており、試薬供給ライン6が導入されている。なお、試薬供給ライン6の供給口はドラフトチューブ4内の攪拌翼12の下方に設置されている。

【0023】本体部2における結晶を含む溶液の循環はドラフトチューブ4内は上昇流で、その外側は下降流である。

【0024】また、微小結晶除去部5の上部にはオーバーフローライン7が備えられており、(清澄液(上澄液))を連続的に取り出せるようになっている。オーバーフローライン7へ流出した上澄液の一部は分級装置循環用給液ライン8を通り、循環ポンプ9により分級装置部3の下部へ導入され、分級装置部3内に上昇流をつくる。この上昇流により連続的に分級された粒子のみ、分級装置部3の下部に設置されたスラリー出口ライン10より取り出される。

【0025】また、本体部2のドラフトチューブ4内には攪拌装置11に接続されている攪拌翼12が備えられており、本体部2内の諸条件を一定に保っている。また、反応槽1の外周部には恒温槽13が備えられており、本体部2および分級装置部3内の温度を一定に保っている。

【0026】また、本体部2にはガスバーリングライン14を設け、製造装置内雰囲気を一定に保っている。

【0027】なお、以上の説明では分級装置を本体部下部に設置した例で説明したが、本体内部に設置した場合、本体外部に設置した場合においても同様に実施可能である。

【0028】

【実施例】次に、本発明の具体例を説明する。

【0029】(実施例1) まず、本発明をニッケル水酸化物の製造を例として具体的に示す。製造装置の構造は図1に示す分級装置を装備した反応槽1と同様の構成であり、清澄域である微小結晶除去部5の最大水平断面積S2が6.5 cm<sup>2</sup>、分級装置部3の最大水平断面積S1が3 cm<sup>2</sup>、攪拌翼12と分級装置部3の距離lが10 cm、分級装置部の高さhが50 cmである総容積が3.1のものを用いた。まず、原料として2 mol/lの硫酸ニッケル水溶液、4 mol/lのアンモニア水溶液、4 mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を準備した。ガスバーリングライン14よりArガスを注入し溶存酸素を連続的に除去し槽内温度を50 °Cで一定に保った状態で、これらの溶液を平均0.5 ml/minの速度でそ

7  
それぞれ独立に反応槽本体部2内に素早く均一になるように攪拌しながら同時に供給した。また、このときの攪拌速度は1000r.p.mとし、ドラフトチューブ4内に上昇流、その外側に下降流となるように循環させた。また、分級装置循環用給液ラインの流量は分級装置内の上昇流の速度が約10cm/minとなるように調整した。合成開始から100時間経過後に、分級装置3下部のスラリー出口ライン10より評価用サンプルを取り出した。

【0030】これに対して、従来型の製造装置を用いたときのニッケル水酸化物の製造例を示す。反応槽の構造は図2に示す分級機能をもたない反応槽と同様の構成であり、総容積が31のものを用いた。また、結晶は均一混合状態であり、結晶を含む溶液の循環は中心部において下降流、その外側は上昇流となるようにした。また、原料の供給ライン4の出口は攪拌翼3の上側に設置している。まず、原料として2mol/1の硫酸ニッケル水溶液、4mol/1のアンモニア水溶液、4mol/1の水酸化ナトリウム水溶液を準備した。槽内温度を50℃で一定に保った状態で、これらの溶液を平均0.5m<sup>1</sup>/minの速度でそれぞれ独立に反応槽本体部2内に素早く均一になるように攪拌しながら同時に供給した。また、このときの攪拌速度は1000r.p.mとした。合成開始から100h経過後に、オーバーフローライン5より評価用サンプルを取り出した。

【0031】前記本発明と従来型の製造装置にて得られたニッケル水酸化物の評価結果を比較する。まず、粉末X線回折測定の結果から、両者ともX線回折パターンに不純物を示すピークが認められなかったことから、均一組成の結晶であることが示唆された。また、定量分析の結果から両者は同一組成であることを確認することができた。しかし、図3、図4に示したようにSEM像に違いが認められ、本発明が高密度で約10μmの粒径の極めて揃った球状粒子であったのに対し、従来型の製造装置では粒度分布が広く、粒径が10μm以下の小さい粒子においては球状ではなく非常に嵩高い形状であった。そのため、本発明のタップ密度が2.3g/ccであったのに対し、従来型においては2.1g/ccと低い値を示した。

【0032】そこで、従来型の製造装置で得られたニッケル水酸化物を開き目10μmのふるいを用いて乾式の分級を施し、約10μm以上の高密度な粒子のみを得た。これによりタップ密度は2.2g/ccと同等レベルにまで引き上げることができたが、得られた粒子の質量から求めた収率は約60%と極めて低くなかった。なお、タップ密度が若干低いのは、ふるいまたは粒子同士の激しい接触によって粒子形状が変化したことに起因しているものと推定した。また、以上の結果は湿式の分級においても同様であった。

【0033】さらに、本発明との従来型の製造装置にて

得られたニッケル水酸化物の電極特性を比較する。以下に評価方法を示す。

【0034】正極は、それぞれの製造装置にて得られたニッケル水酸化物100gに対して、金属コバルト8g混合し、水を加えてペースト状にし、発泡メタルからなる基板（厚さ1.3mm、多孔度約95%）に充填し、乾燥後一定条件で加圧プレスを行い、0.6mmの厚さの発泡メタル式正極を得た。これらの正極を用い、負極には正極より大過剰の容量を持つ水素吸蔵合金電極を用い、電解液には濃度30wt%の水酸化カリウム水溶液を用いて、開放系のモデルセルを組み立てた。これらのモデルセルを0.1C相当の電流で15時間充電した後、0.2C相当の電流で0.9Vまで放電して、放電容量を測定し、その放電容量と活物質中のニッケル相当量より求めた理論電気量からそれぞれの利用率を求めた。

【0035】理論電気量と充填量から求めた電極充填容量密度と20℃での利用率を表1にまとめて示す。

【0036】以上の結果から、本発明製造装置を用いて製造したニッケル水酸化物は、従来型装置合成品と比較して高密度であることから電極充填容量密度を高くすることができた。また、従来型装置合成品を分級しても電極充填容量密度は向上するが利用率を低下させる傾向が観察された。

【0037】なお、今回は結晶成長を促進する部分と分級機能を有す部分からなる製造装置として分級装置3を本体部2の下部に設置したタイプを例として説明したが、分級機能を有す部分が本体部の一部に組み込まれている装置、分級機能を有す部分が外部に設置されている装置においても同様の効果が得られた。

【0038】（実施例2）続いて、本発明の製造装置の構造上の特徴を具体的に示す。

【0039】実施例1に用いた本発明の製造装置にて清澄域を設けず、懸濁液を分級機能を有す部分へ供給する構成とし、それ以外は実施例1と同様にしてニッケル水酸化物を製造した。その結果、得られたニッケル水酸化物は嵩高い微粒子が存在し広い粒度分布を有していた。そのため、タップ密度は2.0g/ccと低下した。

【0040】次に、実施例1に用いた本発明の製造装置にて原料供給ライン出口を攪拌翼の上方に設置した構成とし、それ以外は実施例1と同様にしてニッケル水酸化物を製造した。その結果、得られたニッケル水酸化物は粒径の大きな粒子においても高密度結晶成長が起こらず、タップ密度は1.9g/ccと低下した。

【0041】次に、実施例1に用いた本発明の製造装置にて分級装置循環用給液ラインの流量を変えて、それ以外は実施例1と同様にして得られたニッケル水酸化物のタップ密度を測定した。その結果を図5に示したが、タップ密度2.1g/cc以上の高密度な粉末を得るために、液体上昇速度は1cm/min以上が必要である

ことを確認することができた。

【0042】次に、実施例1に用いた本発明の製造装置にて分級装置部3の水平断面積S1と微小結晶除去部の水平断面積S2の比S2/S1を変えて、それ以外は実施例1と同様にして得られたニッケル水酸化物のタップ密度を測定した。その結果を図6に示したが、タップ密度2.1g/cc以上の高密度な粉末を得るために、S2/S1は10以上が適していることを確認することができた。

【0043】次に、実施例1に用いた本発明の製造装置にて分級装置部3の高さhと本体部2内の攪拌翼12と分級装置部3との距離1の比1/hを変えて、それ以外は実施例1と同様にして得られたニッケル水酸化物のタップ密度を測定した。その結果を図7に示したが、タップ密度2.1g/cc以上の高密度な粉末を得るために、1/hは10以下が適していることを確認することができた。

【0044】次に、実施例1に用いた本発明の製造装置にてガスバーリングによる溶存ガス制御および恒温装置による温度制御を実施せずそれ以外は実施例1と同様にしてニッケル水酸化物を製造した。その結果、槽内の安定性が低くタップ密度も1.5g/cc以下と極めて低くなつた。また、ドラフトチューブを設置しなかつた場合もタップ密度は1.5g/cc以下と低い値を示した。

【0045】(実施例3) 続いて、本発明の製造装置を用いて種々の金属水酸化物を製造したときの具体例を示す。

【0046】原料として1.8mol/lの硫酸ニッケル水溶液、0.2mol/lの硫酸マンガン水溶液、4mol/lのアンモニア水溶液、4mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にしてマンガンを固溶したニッケル水酸化物を製造した。その結果、得られたマンガン固溶ニッケル水酸化物は粉末X線回折パターンに不純物を示すピークが認められなかつたことから、均一組成の結晶であることが示唆された。また、タップ密度は従来型装置合成品が1.8g/ccであったのに対し本発明装置合成品は2.1g/ccと高い値を示した。なお、Mn以外にAl, Co, Cr, Fe, V, Zr, Mo, Bi, Ca, Mg, Y, V, Cu, Ge, Nb, Mo, Ag, Zn, Cd, Sn, Sb, W, La族金属を固溶させたニッケル水酸化物においても同様な結果が得られた。また、純粋なニッケル水酸化物と比べ製造装置の違いによるタップ密度の差が大きいことから、該異種金属固溶ニッケル水酸化物の製造において本発明の効果がより顕著であることが確かめられた。

【0047】また、原料として2mol/lの硫酸コバルト水溶液、4mol/lのアンモニア水溶液、4mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を用いた以外は、実施

例1と同様にしてコバルト酸化物を製造した。その結果、得られたコバルト酸化物は粉末X線回折パターンに不純物を示すピークが認められなかつたことから、均一組成の結晶であることが示唆された。また、従来型装置合成品では球状ではなく六角平板状に近い形状であったのに対し、本発明装置合成品は比較的球状で高密度な粒子であった。また、Ca, Ti, Y, Al, Cr, Feなどを固溶させたコバルト酸化物においても同様な結果が得られた。

【0048】また、実施例1と同様にして製造したニッケルを主とする金属元素の水酸化物と炭酸リチウムをモル比で1:1となるように混合し、酸素雰囲気下700°Cで12時間焼成し、機械的に粉碎することでニッケルとリチウムを主とする酸化物(ニッケル酸リチウム)を製造した。得られたニッケル酸リチウムは粉末X線回折パターンに不純物を示すピークが認められなかつたことから、均一組成の結晶であることが示唆された。また、従来型装置合成品から同様にして製造したニッケル酸リチウムが嵩高い微小粒子を含んでいたのに対して、本発明装置合成品から製造したニッケル酸リチウムは粒径の揃つた高密度な粒子であった。なお、本発明装置合成品のコバルトを主とする金属水酸化物も炭酸リチウムとモル比1:1となるように混合し、大気雰囲気下900°Cで12時間焼成し、機械的に粉碎することでコバルトとリチウムを主とする酸化物(コバルト酸リチウム)を製造することができた。得られたコバルト酸リチウムは粉末X線回折パターンに不純物を示すピークが認められなかつたことから、均一組成の結晶であることが示唆された。また、従来型合成品から同様にして製造したコバルト酸リチウムが非常に嵩高い粒子であったのに対し、本発明装置合成品から製造したコバルト酸リチウムは比較的粒径の揃つた高密度粒子であった。これらの材料はリチウムイオン二次電池の正極活性物質として採用されており、この分野においても本発明の効果が期待できる。

【0049】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、電池構成用金属水酸化物を製造する装置において、分級機能を有する部分を設け、清澄液を循環することによって結晶成長した金属水酸化物粒子を連続的に分級させ取り出すことが可能であるため、未成長粒子の混在を防ぐことができる十分に成長した粒子のみを得ることができる。このため、高密度充填が可能となる。また、分級の工程を必要としないことから工程の単純化を図ることができコストの低減が可能となり、さらに、収率の低下を防ぐことができる。また、分級工程の際の粒子表面の酸化、溶解などの改質を防ぐことができるという有利な効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態による電池構成用金属水酸化物製造装置を示すモデル図

11

【図2】従来より採用されている電池構成用金属水酸化物製造装置を示すモデル図

【図3】本発明の製造装置によって得られたニッケル水酸化物の結晶構造を示す電子顕微鏡写真

【図4】従来型の製造装置によって得られたニッケル水酸化物の結晶構造を示す電子顕微鏡写真

【図5】本発明の製造装置の分級装置部の上昇流の流速に対するニッケル水酸化物のタップ密度変化を示す図

【図6】本発明の製造装置の分級装置部の最大水平断面積S1と微小結晶除去部の最大水平断面積S2の比S2/S1に対するニッケル水酸化物のタップ密度変化を示す図

【図7】本発明の製造装置の分級装置部の高さhと本体部内の攪拌機と分級装置部との距離lの比l/hに対するニッケル水酸化物のタップ密度変化を示す図

【符号の説明】

- 1 反応槽
- 2 本体部
- 3 分級装置部
- 4 ドラフトチューブ
- 5 微小結晶除去部
- 6 試薬供給ライン

- \* 7 オーバーフローライン
- 8 分級装置循環用給液ライン
- 9 循環ポンプ
- 10 スラリー出口ライン
- 11 攪拌装置
- 12 攪拌翼
- 13 恒温槽
- 14 ガスバーピングライン
- 15 反応槽本体
- 16 攪拌装置
- 17 攪拌翼
- 18 試薬供給ライン
- 19 オーバーフローライン

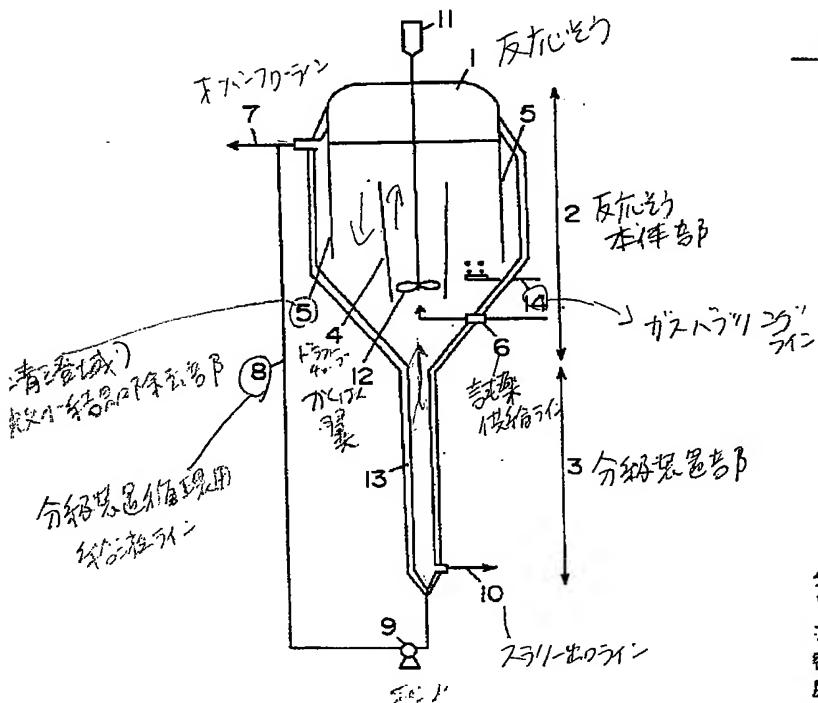
【表1】

|          | 電極充填容量密度  | 活物質利用率 |
|----------|-----------|--------|
| 本発明装置合成品 | 650mAh/cc | 100%   |
| 従来型装置合成品 | 600mAh/cc | 100%   |
| （乾式分級品）  | 630mAh/cc | 97%    |
| （湿式分級品）  | 630mAh/cc | 96%    |

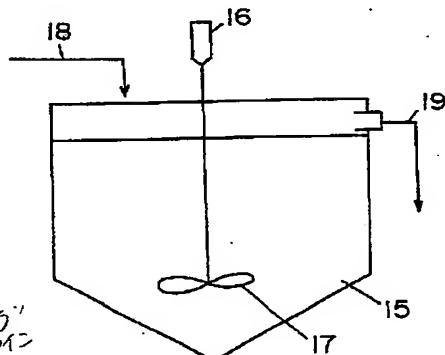
20

\*

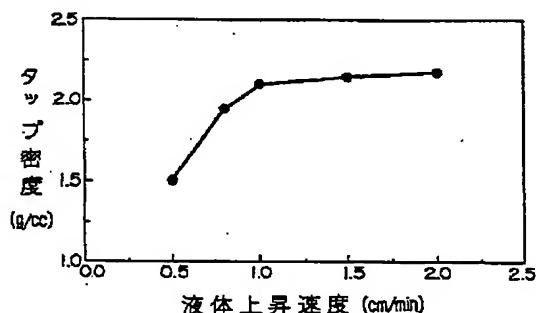
【図1】



【図2】

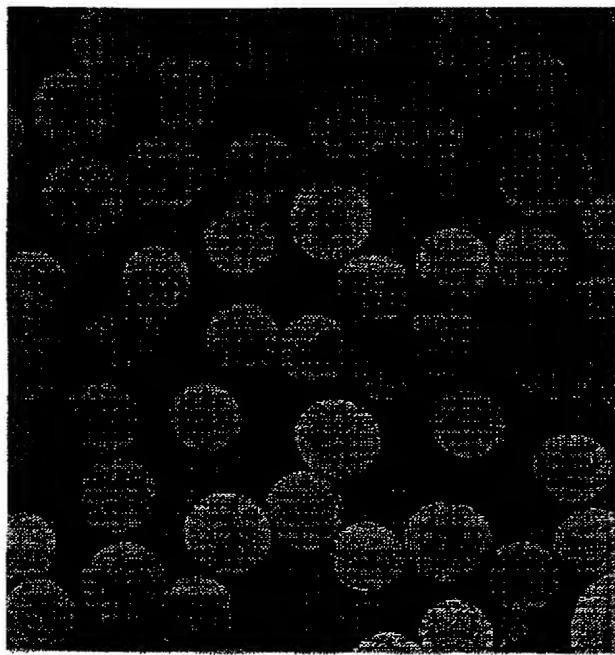


【図5】



【図3】

図面代用写真

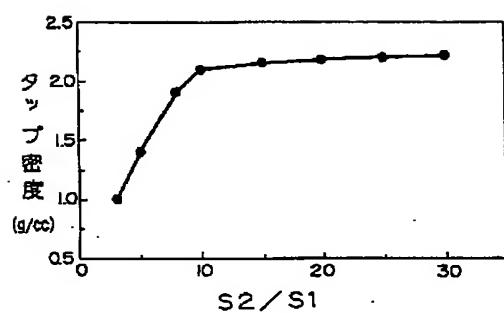


【図4】

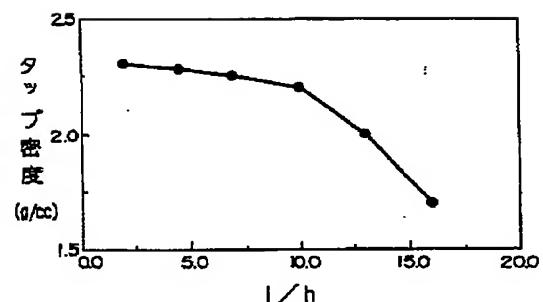
図面代用写真



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.C1.<sup>6</sup>  
 C O 1 G 51/04  
 53/00  
 // H O 1 M 4/32  
 4/58

識別記号

F I  
 C O 1 G 51/04  
 53/00  
 H O 1 M 4/32  
 4/58

A

(72)発明者 泉 秀勝  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内

(72)発明者 松本 功  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内